

4)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-319260

(43)Date of publication of application : 10.11.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 03-085109

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 17.04.1991

(72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO  
NISHIYAMA AKIYOSHI  
KOSHINA HIDE

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To give a non-aqueous electrolyte secondary battery having high capacity, good cycle properties, and good high temperature storage properties by making the cathode active material better quality.

CONSTITUTION: LiCoO<sub>2</sub> or a composite oxide, which is the compound of which cobalt is partly substituted with a transition metal, to which zirconium is added is used as a cathode active mass powder. Consequently, cycle properties and high temperature storage properties of a secondary battery are remarkably improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2855877号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月10日

(24) 登録日 平成10年(1998) 11月27日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-85109

(22) 出願日 平成3年(1991) 4月17日

(65) 公開番号 特開平4-319260

(43) 公開日 平成4年(1992) 11月10日

審査請求日 平成8年(1996) 5月24日

(73) 特許権者 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電  
器産業株式会社内

(72) 発明者 西山 晃好

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電  
器産業株式会社内

(72) 発明者 越名 秀

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電  
器産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

審査官 天野 斉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウム (Zr) を添加した  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ) もしくはそのコバルトの一部を他の遷移金属で置換したものからなる正極と、リチウム、リチウム合金もしくは炭素質材料からなる負極と、非水電解液とからなる非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記ジルコニウムの添加割合が上記コバルトに対しモル比で1~10%である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池、特にリチウム複合酸化物を正極に用いた電池の特性改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高い。このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0003】 この要望を満たす正極活物質としてリチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることのできる層状化合物、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  (例えば米国特許第4302518号) や  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x \leq 0.27$ ) (特開昭62-264560号) などのリチウムと遷移金属を主体とする複合酸化物 (以下、リチウム複合酸化物と記す) が提案され、これらの活物質を用いて4V級の電圧をもった高エ

3

エネルギー密度二次電池の具体化開発が進められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ) (以下  $\text{LiCoO}_2$  と記す) は、リチウムに対し 4 V 以上の電位を示し、正極活物質として用いると高エネルギー密度を有する二次電池が実現できる。しかし、逆に電位が高い故に電解液を形成するプロピレンカーボネートやジメトキシエタンなどの有機溶媒を分解するなど、電池の充放電特性に悪影響を与え、電池特性の劣化の原因となっていた。このような問題に対し、コバルトの一部をニッケル (特開昭 63-299056 号)、鉄 (特開昭 63-211564 号)、アルミニウム、スズ、インジウム (特開昭 62-90863 号) で置換した複合酸化物を合成し、正極活物質を改質することにより優れた充放電特性が得られるという提案がなされている。しかし、このような元素でコバルトの一部を置換したリチウム複合酸化物は、放電電圧が小さくなる傾向があり、本来の高電圧、高エネルギー密度という特徴を低減する結果となる。また、このようなりチウム複合酸化物は、充電状態で高温に保存すると、 $\text{LiCoO}_2$  と同様に著しく容量が減少するという問題が依然として残されている。

【0005】本発明はこのような課題を解決するもので、高い作動電圧を維持すると共に、優れた充放電特性、保存特性をもった二次電池を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために本発明は、正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  にジルコニウムを添加することで、高電圧を発生し、かつ優れた充放電特性と保存特性を示す非水電解液二次電池が得られることを見出したものである。

【0007】

10

20

30

\*

電 池	A	B	C	D	E	F
Zr 添加量 (モル%)	0	1	3	5	7	10

【0012】このようにして合成した正極活物質 100 重量部、アセチレンブラック 4 重量部、グラファイト 4 重量部、フッ素樹脂系結着剤 7 重量部を混合して正極合剤とし、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0013】負極は、コークスを焼成した炭素材 100 重量部に、フッ素樹脂系結着剤 10 重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト

4

\* 【作用】  $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質とした電池を充電状態で高温保存した場合、保存後の電池の容量、サイクル特性は極端に劣化する。これは電解液の分解や結晶構造の破壊が原因と考えられる。このような高電位における  $\text{LiCoO}_2$  上での電解液の分解反応や結晶破壊を抑制することが、実用上の電池として非常に重要なポイントとなる。

【0008】本発明は  $\text{LiCoO}_2$  にジルコニウムを添加することにより、 $\text{LiCoO}_2$  粒子の表面が酸化ジルコニウム  $\text{ZrO}_2$  もしくはリチウムとジルコニウムとの複合酸化物  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  に覆われることによって安定化され、その結果高い電位においても電解液の分解反応や結晶破壊を起こすことなく、優れたサイクル特性、保存特性を示す正極活物質が得られることによるものである。また、この効果は単に焼成後の  $\text{LiCoO}_2$  に、ジルコニウムもしくはジルコニウムの化合物を混合するだけでは得られず、リチウム塩とコバルト化合物とを混合したものにジルコニウムを添加して焼成することにより得られるものである。

【0009】

【実施例】以下、図面とともに本発明を具体的な実施例に沿って説明する。

【0010】 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{CoCO}_3$  とを  $\text{Li}$  と  $\text{Co}$  の原子比が 1 対 1 になるように混合したものに、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) を添加し、空气中において 900℃ で 5 時間焼成したものを正極活物質とした。酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) の添加割合は、合成した主活物質  $\text{LiCoO}_2$  のコバルトに対しジルコニウムのモル%で表すものとし、表 1 に示したように 6 種類の検討を行った。

【0011】

【表 1】

状にした。そしてこのペーストを銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して極板とした。

【0014】図 1 に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。電池の構成は正、負極それぞれにリードを取りつけ、ポリプロピレン製のセパレータを介して渦巻き状に巻回し、電池ケース内に収納した。電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを 1 モル/1 の割合で溶解したものを用い、封口したものを試験電池とした。

5

【0015】この図1において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁バックングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して渦巻き状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0016】これらの試験電池を充放電電流100mA h、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0Vの条件下で定電流充放電試験を行った。また、充放電を10サイクル繰り返した後、充電状態において60℃、20日間の保存試験（以下、高温充電保存と記す）を行い、保存後の電池における容量保持率を求めた。

【0017】このときの電池A～Fの充放電サイクル数と放電容量との関係を図2に示す。また、 $\text{LiCoO}_2$ へのジルコニウムの添加量とそれに対応した電池A～Fの高温充電保存試験後の電池の容量保持率（保存後の容量／保存前の容量）との関係を図3に示す。

【0018】図2より、ジルコニウムをまったく添加していない電池Aは初期の放電容量は大きいものの、充放電に伴う容量低下は大きく、300サイクル時点では初期容量の50%となる。これに対し、ジルコニウムを添加した電池B～Fでは添加量が増加するに従い容量は低下するが、充放電サイクルに伴う容量低下はAに比べて著しく緩和され、ジルコニウムを5モル%以上添加した電池D～Fでは300サイクルの時点でも初期容量の80%以上を維持している。

【0019】また、図3からジルコニウムを添加することにより、高温保存後の電池の容量保持率は著しく向上し、ジルコニウムを添加しない電池Aが52%であるのに対し、5%添加した電池Dでは88%以上を示した。さらにジルコニウムの添加量を増加しても容量保持率は余り変化しなかった。ジルコニウムを10%添加した電池Fではサイクル特性、保存特性共に良好であるが、 $\text{LiCoO}_2$ の表面被覆率が大きくなるので相対的に放電容量がかなり小さくなる。このためジルコニウムの添加量は5%程度が適当である。

【0020】 $\text{LiCoO}_2$ のコバルトの一部をニッケル（特開昭63-299056号）、鉄（特開昭63-211564号）、アルミニウム、スズ、インジウム（特開昭62-90863号）で置換した場合、コバルトと

6

固溶体を形成して $\text{LiM}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ $0 \leq y \leq 1$ ；MはNi、Fe、Al等）で示される複合酸化物となるため、表面を安定化させるジルコニウムのような効果は得られない。

【0021】また、これらのコバルトの一部を遷移金属で置換した複合酸化物は、平均電圧が小さくなる欠点があったが、ジルコニウム添加の場合はこのような電圧降下は認められなかった。従って、ジルコニウムは最適な添加剤であると言える。

【0022】なお、本実施例では正極合成時の出発材料として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CoCO}_3$ を用いたが、それぞれリチウムとコバルトの酸化物、水酸化物、酢酸塩などであっても構わない。添加するジルコニウムについても酸化ジルコニウムを用いたが、他のジルコニウム化合物であってもよい。また正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を用いたが、化合物中のコバルトの一部を遷移金属で置換した化合物でも同様の効果が認められる。さらに負極として炭素質材料を用いたが、これはリチウム金属やリチウム合金であっても構わない。さらにまた電解液には炭酸プロピレンと炭酸エチレンとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1モル/lの割合で溶解したものを用いたが、他の溶媒にリチウム塩を溶解した電解液でも同様である。

【0023】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ に適量のジルコニウムを添加することにより、充放電サイクル特性および高温保存特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における円筒形電池の縦断面図

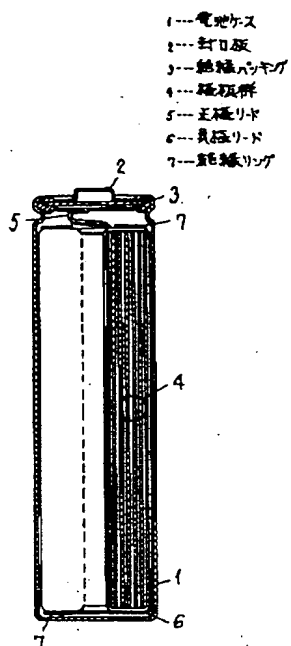
【図2】同電池の20℃での充放電サイクル特性図

【図3】ジルコニウムの添加量と、それに対応した電池の高温保存後の容量保持率との関係図

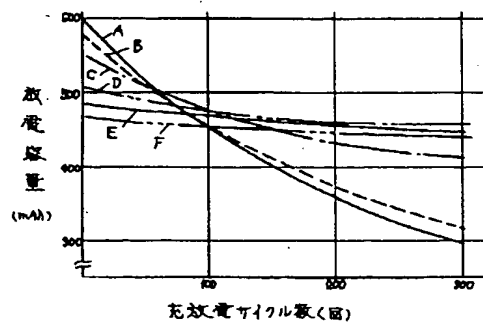
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁バックング
- 4 極板群
- 5 正極リード
- 6 負極リード
- 7 絶縁リング

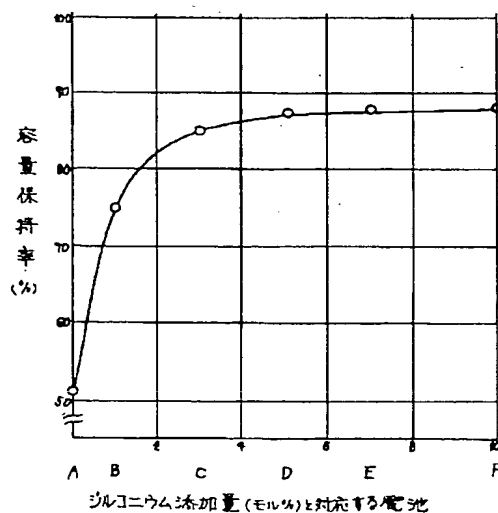
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>6</sup>, DB 名)

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40